

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-191705
(P2000-191705A)

(43) 公開日 平成12年7月11日 (2000.7.11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 8 F 2/00		C 0 8 F 2/00	A 4 J 0 1 1
216/18		216/18	4 J 1 0 0
222/06		222/06	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平10-371244	(71) 出願人	000002901 ダイセル化学工業株式会社 大阪府堺市鉄砲町1番地
(22) 出願日	平成10年12月25日 (1998. 12. 25)	(72) 発明者	遠藤 敏郎 広島県大竹市玖波4-13-5
		(74) 代理人	100090491 弁理士 三浦 良和
		Fターム (参考)	4J011 AA07 BB01 BB07 HA03 HB13 HB14 HB16 4J100 AED3Q AK32P CA04 FA19 FA37 JA03 JA05 JA61

(54) 【発明の名称】 メチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 重合開始剤を使用し、常圧反応系で無水マレイン酸とメチルビニルエーテルを重合させ、これらモノマーの単独重合体、若しくはいずれかのモノマーがリッチの共重合体の生成を抑制しつつ高比粘度の共重合体を得る方法を提供すること。

【解決手段】 無水マレイン酸、メチルビニルエーテル、重合開始剤及び溶媒を用いてメチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体を製造する方法において、無水マレイン酸と溶媒からなる無水マレイン酸溶液を反応器に仕込み、昇温後、反応に供されるメチルビニルエーテルの一部を添加混合し、次いで重合開始剤と残りのメチルビニルエーテルとを添加して反応させ、共重合体を製造する方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 無水マレイン酸、メチルビニルエーテル、重合開始剤及び溶媒を用いてメチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体を製造する方法において、無水マレイン酸と溶媒からなる無水マレイン酸溶液を反応器に仕込み、昇温後、反応に供されるメチルビニルエーテルの一部を添加混合し、次いで重合開始剤と残りのメチルビニルエーテルとを添加して反応させることを特徴とするメチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体の製造方法。

【請求項2】 重合開始剤の添加混合開始が、メチルビニルエーテルの添加量がその反応に供される全メチルビニルエーテルの $1/50 \sim 1/5$ の範囲に達した時点である請求項1に記載のメチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高比粘度を有するメチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体の常圧下での製造方法に関する。さらに詳しくは、無水マレイン酸モノマーのみと重合開始剤との接触を避けて行うことを特徴とする、高比粘度を有するメチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体の常圧下での製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】メチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体は直鎖状の水溶性の高分子電解質化合物であり、最近では人体に対する無毒性、長期間にわたる安定性、粘着性、凝集性、保水性、剥離性などが優れているため貼付剤（パップ剤）や接着剤、洗剤の固着防止剤、スプレー式毛髪固定剤、合成洗剤のビルダーなどとして幅広い産業分野で応用されている。該共重合体の製造方法として、例えば後記特開平3-221511号公報等に記載されているような最も一般的な方法では、仕込みモノマー組成比に関わらず、モノマー単位比1:1の交互共重合体を形成する。

【0003】しかし、上記各種用途に使用されてきたメチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体は、その用途により好適な分子量範囲が選択されるものの、全体として低分子量であり、それら用途別性能の向上のために高分子量化が望まれてきた。メチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体の製造方法については、種々の手段が開示されており、前記公報以外にも、例えば特開平3-215509号、特表平5-509341号各公報を挙げることができ、しかも分子量調節又は高分子量化について開示、又は検討されているものもある。

【0004】中でも前記特開平3-221511号公報には、無水マレイン酸-メチルビニルエーテル共重合体の分子量制御方法が開示されている。具体的に説明すると、出発原料モノマーの無水マレイン酸及びメチルビニル

ルエーテルを仕込みラジカル重合開始剤の存在下に共重合させるという従来法における出発原料モノマーの仕込み方法に代え、反応に用いる無水マレイン酸の全量を溶媒（例えばベンゼン）中に溶解した後、ある一定の範囲の仕込み速度でメチルビニルエーテルを滴下する方法を開示している。なお、メチルビニルエーテルは沸点 $4 \sim 5^\circ\text{C}$ の揮発性の液体であるので、通常は前記のような原料の添加方法が採用される。より具体的には、メチルビニルエーテルは $40 \sim 80^\circ\text{C}$ の反応温度では気体であるので密閉加圧系で行う必要があるが、最初から無水マレイン酸とメチルビニルエーテルを全部共存させず、無水マレイン酸を充填した反応缶底部よりメチルビニルエーテルを所定の仕込み速度で反応系に加えることにより、常圧開放系で重合を行うことができ、しかも上記仕込み速度を調節することにより上記共重合体の分子量（比粘度）を任意に変え得るというものである。しかし、得られた共重合体の比粘度はせいぜい0.62であり、例えば1.0以上という高比粘度のものは実施例においても開示されていない。しかも、該得られた共重合体の検討の結果、重合開始剤を無水マレイン酸中に予め存在させておいたり、メチルビニルエーテルの添加時に同時に添加したりする場合、得られる共重合体の金属塩（Na, Mg, Zn等）は完全には水溶液にならず、白濁した分散液が得られ、前記各種用途における性能を低下させることがある。

【0005】ここにいう比粘度の値は同一構造単位を有する高分子については分子量が増すほど高くなるので、一般的に高分子の分子量を相対的にあらわす基準として広く利用されており、本発明において使用されている比粘度と同義である。比粘度の測定方法は以下の通りである。測定対象の共重合体を溶媒メチルエチルケトンに溶解して1%（重量/容量、 25°C ）濃度の溶液を調製し、JIS K6726で規定された毛细管粘度計を用いて、 25°C における落下時間を測定し、計算式：比粘度 $= (A - B) / B$ により算出する。ただし、上記の計算式において、A=共重合体溶液についての落下時間測定値、B=溶媒についての落下時間測定値である。

【0006】また、特表平5-509341号公報には、無水マレイン酸と $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルキルビニルエーテルを、 $50 \sim 90^\circ\text{C}$ の溶媒を予備充填した反応容器内に選択された割合で供給し、これに重合開始剤の溶液を添加させ、共重合させる方法が開示されているが、前記説明のごとく、このような温度ではアルキルビニルエーテルは蒸発、逸散してしまうので加圧下に行う必要があり、高比粘度の共重合体は得られるものの、装置の面での制約を避けることができない。また、上記重合方法を追試した結果、共重合体の前記金属塩は完全な水溶液にはならず、透明ではなくて白濁した水性液しか得られなかった。この理由は明らかではないが、両モノマーの全量混合下に重合開始剤を添加し、重合させているため、

単独重合体又はいずれかのモノマー単位がリッチの共重合体が副生しているものと推定される。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は重合開始剤を使用し、常圧反応系で無水マレイン酸とメチルビニルエーテルを重合させ、しかもこれらモノマーの単独重合体、若しくはいずれかのモノマーがリッチの共重合体の生成を抑制しつつ高比粘度の共重合体を得る方法を提供することを課題とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決するため鋭意研究をした結果、常圧反応系の無水マレイン酸溶液を加熱し、所望の温度において、反応に供されるメチルビニルエーテルの一部を添加混合し、重合開始剤を添加しても無水マレイン酸溶液単独に該重合開始剤が接触しない状態にした後、重合開始剤溶液を添加し、重合させることにより所期の目的を達成することができるとの知見を得、本発明を完成した。本発明の要旨は以下の通りである。

【0009】第1の発明は、無水マレイン酸、メチルビニルエーテル、重合開始剤及び溶媒を用いてメチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体を製造する方法において、無水マレイン酸と溶媒からなる無水マレイン酸溶液を反応器に仕込み、昇温後、反応に供されるメチルビニルエーテルの一部を添加混合し、次いで重合開始剤と残りのメチルビニルエーテルとを添加して反応させるメチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体の製造方法に関する。第2の発明は、重合開始剤の添加混合開始が、メチルビニルエーテルの添加量がその反応に供される全メチルビニルエーテルの $1/50 \sim 1/5$ の範囲に達した時点である上記第1の発明のメチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体の製造方法に関する。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明の内容を詳細に説明する。本発明は原料として無水マレイン酸、メチルビニルエーテル、重合開始剤及び溶媒を使用する。溶媒はモノマーの無水マレイン酸、メチルビニルエーテル及び重合開始剤を溶解するものであれば特に限定されるものではないが、得られる共重合体の分離を容易にするため、該共重合体の良溶媒でないものが好ましく使用される。このような溶媒としては、ベンゼン、トルエン、1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタンと塩化メチレンの混合液、酢酸エチル、脂肪族有機化合物等が使用できるが、両モノマー及び重合開始剤の良溶媒として、また生成共重合体には貧溶媒として好適に機能するベンゼンが通常用いられる。

【0011】重合開始剤は上記モノマーのラジカル重合に通常使用されるものであり、上記溶媒に溶解性のあるものであれば特に限定されるものではなく、ラウリルパーオキサイド等の過酸化物が好ましく使用される。

【0012】本発明に係る製造方法によれば、通常、重合反応に使用される無水マレイン酸全量を溶媒に添加溶解して得た無水マレイン酸溶液が重合缶に先ず供給される。使用される溶媒の量は、重合反応に供される無水マレイン酸及びメチルビニルエーテルと該溶媒との合計に対して $75 \sim 95$ 重量%が好ましいが、特に $85 \sim 95$ 重量%が好ましい。この溶媒の一部は前記重合開始剤の溶媒として使用されるが、大部分は無水マレイン酸溶液の調製に使用される。

【0013】上記重合缶にはメチルビニルエーテル及び重合開始剤溶液の各供給口が設けられており、更に重合缶に通常装備される攪拌機及び還流冷却器が設けられていることが好ましい。本発明においては、攪拌操作は下記説明にあるように無水マレイン酸溶液のみと重合開始剤の接触を避け、しかも重合反応を均一に進める必要がある点で特に重要であるが、攪拌機の態様は特に限定されるものではない。又、本発明においては、還流冷却器はメチルビニルエーテルの供給速度が低いいため、また重合缶の底部から供給すれば大気に直接接触する量は少ないため必ずしも必要ではないが、メチルビニルエーテルの沸点が $5 \sim 6^\circ\text{C}$ と低いこと、また高価であるので少量でもその気化逸散は好ましくないので、装備されていることが好ましい。

【0014】上記重合缶中の無水マレイン酸溶液は常温から徐々に加熱され、好ましくは約 80°C まで加熱昇温され、この温度維持下にメチルビニルエーテルの添加が開始される。メチルビニルエーテルと無水マレイン酸とは、重合開始剤が使用される通常の条件下ではモル比 $1:1$ の交互共重合体を生成するが、いずれかのモノマーのみ、とくに無水マレイン酸のみとの接触時期が存在すれば、上記交互共重合体をNa, Mg, Zn等の金属塩（ハーフ塩を含む）の水溶液を調製したときに完全な溶液とはならず、白濁した溶液になり、好ましくない。従って、本発明においては、上記のごとく重合開始剤の添加される以前にメチルビニルエーテルの添加が開始される。

【0015】無水マレイン酸-メチルビニルエーテル共重合体の製造に使用される両モノマーの全使用量比は $1:1$ が最も好ましいが、必要に応じて変えても構わない。上記加熱された無水マレイン酸溶液に重合開始剤溶液の添加の開始前に添加されるメチルビニルエーテルモノマーの量は、その全使用量の $1/50 \sim 1/5$ が好ましく、 $1/30 \sim 1/5$ がより好ましく、 $1/10 \sim 1/5$ が最も好ましい。メチルビニルエーテルモノマーの量が $1/50$ 未満の場合は、微量過ぎるためか重合開始剤添加により交互共重合体以外の無水マレイン酸リッチの重合体が生成しやすい。又、逆に $1/5$ を超えると、反応しないメチルビニルエーテルモノマーの気化量が多くなり易く、結果として反応系に存在するメチルビニルエーテルモノマー量は増加せず、供給の意義を失うこと

になってしまう。

【0016】上記量のメチルビニルエーテルモノマーが重合開始剤の添加の前に添加されるが、その添加に要する時間は特に限定されない。通常5〜30分の時間をかけて添加することが好ましい。メチルビニルエーテルモノマーの蒸発分離を抑えつつ、無水マレイン酸溶液のみの偏在部分がないようにするためである。

【0017】無水マレイン酸溶液に上記のようにして全メチルビニルエーテルモノマーの内の一部が添加され、無水マレイン酸溶液の偏在がなくなった後に重合開始剤溶液の添加が開始されるが、メチルビニルエーテルモノマーの残部も並行して添加される。重合開始剤溶液の添加とメチルビニルエーテルモノマーの残部の添加は必ずしも並行して、連続的に行う必要はないが、長時間、好ましくは5時間以上の時間をかけて添加することが好ましい。又、両者はその供給時に直接の接触がないように別々の供給口から添加されることが好ましい。

【0018】メチルビニルエーテルモノマーの残部及び所望量の重合開始剤の添加が終了すれば、無水マレイン酸とメチルビニルエーテルとの重合反応もほぼ終了するが、好ましくは、該反応系をそのままの状態で更に0.5〜2時間保持することが好ましい。

【0019】上記の方法により、分散媒である溶媒中に分散された無水マレイン酸とメチルビニルエーテルとの交互共重合体が得られる。該共重合体の分散液は、通常の分離手段、例えば遠心分離機にかけられ、分散媒は除去されるが、分散媒の完全な分離は続く乾燥機により行われる。このようにして得られた共重合体は、前記金属塩の水溶液としても白濁することがなく、かつ比較的高比粘度を有するものであるため、前記各種用途に支障無く用いることができる。次に実施例を用いて本発明を更に説明する。

【0020】

【実施例】（実施例1）原料として無水マレイン酸188g（約2モル）、メチルビニルエーテル120g（約2モル）、ラウリルパーオキサイド4.8g及びベンゼン2800gを準備した。攪拌装置、還流式冷却器及び内部温度調節装置を有する5リットルの反応缶に無水マレイン酸188gとベンゼン2480gを張り込み、無水マレイン酸溶液を調製した。その後、内部温度を80℃に昇温し、その温度に維持しながら、攪拌下に反応器底部よりメチルビニルエーテル4gを10分間かけて（24g/hrの添加速度）連続的に供給して無水マレ

イン酸及びメチルビニルエーテルの均一なベンゼン溶液を調製した。続いて、上記メチルビニルエーテルを同様の速度で供給しながら、反応缶の他の供給口より、ラウリルパーオキサイド4.8gをベンゼン320gに溶解した重合開始剤溶液を約5時間かけて連続的に供給した。重合開始剤溶液の供給開始から約5時間後、メチルビニルエーテル及びラウリルパーオキサイド溶液の供給は終了したが、その状態で更に1時間放置し、その後冷却して反応を終えた。反応液から遠心分離及び乾燥器を用いて脱溶媒後、得られた共重合体の比粘度（ η_{sp} ）の測定に供する一方、Naのハーフ塩の10重量%水溶液を調製し、その透明性の観察に供した。結果は第1表に示した。

【0021】（実施例2）実施例1における重合開始剤溶液添加前のメチルビニルエーテルの添加が、メチルビニルエーテルの24gを48g/hrの速度で30分間の添加とした他は実施例1と同様にして重合し、比粘度の測定及び透明性の観察を行った。結果は第1表に示した。

【0022】（比較例1）実施例1における無水マレイン酸溶液及び一部のメチルビニルエーテルからなる均一なベンゼン溶液の調製を行うことなく、昇温した無水マレイン酸溶液に直ちにメチルビニルエーテル及び重合開始剤溶液の両者を、実施例1と同一量、同一速度で供給した他は実施例1と同様にして重合し、比粘度の測定及び透明性の観察を行った。結果を第1表に示した。

【0023】

【表1】

第 1 表

	η_{sp}	透明性
実施例1	1.0	クリアー
実施例2	1.2	クリアー
比較例1	0.62	白濁

【0024】

【発明の効果】無水マレイン酸とメチルビニルエーテルを重合開始剤の存在下に重合させ、高比粘度を有し、しかも金属塩の水溶液の透明性を上げるには、重合開始剤を添加する前に、全無水マレイン酸溶液に一部のメチルビニルエーテルを予め添加し、均一状態にしておき、この溶液にメチルビニルエーテル残部及び重合開始剤溶液を添加する方法が効果的であることがわかった。

POWERED BY Dialog

[LOGOFF](#)**Search results:** 9 titles

Be sure to save or print; charges are incurred each time a record is displayed

select
all noneTitles on this page: ☐ Display Checked ☐ Display All

-
- ☐ **1 LIGHT; FIT; DUAL; COLOUR; OUTPUT; FLUORESCENT; TUBE; CHARACTERISTIC; MOUNT; ALTERNATE; REFLECT; SHEET; VENTILATION; HOLE; TUBE; NOABSTRACT** - Derwent World Patents Index - *US\$4.92*
 - ☐ **2 Basic Patent (Number,Kind,Date): JP 6267667 A2 940922 - VARIABLE LIGHT COLOR TYPE LIGHTING SYSTEM** - Title in English - **JP 9350934 A 930311** - INPADOC - *US\$10.55*
 - ☐ **3 Basic Patent (Number,Kind,Date): JP 5050934 A2 19930302 - AUTOMATIC STEERING DEVICE OF VEHICLE** - Title in English - **JP 91211182 A 19910822** - INPADOC - *US\$10.55*
 - ☐ **4 Basic Patent (Number,Kind,Date): JP 63049122 A2 880301 - ELECTRIC CLEANER** - Title in English - **JP 86193632 A 860819** - INPADOC - *US\$10.55*
 - ☐ **5 Basic Patent (Number,Kind,Date): BE 792883 A1 730330 - DISPOSITIF D'ALIMENTATION DE COURANT POUR SYSTEMES DE COMMUNICATION** - Title in French - **BE 125449 A 721215** - INPADOC - *US\$10.55*
 - ☐ **6 Basic Patent (Number,Kind,Date): JP 55000934 A2 800107 - MICROPROGRAM CONTROLLER** - Title in English - **JP 7873761 A 780620** - INPADOC - *US\$10.55*
 - ☐ **7 VARIABLE LIGHT COLOR TYPE LIGHTING SYSTEM** - JAPIO - *US\$1.60*
 - ☐ **8 AUTOMATIC STEERING DEVICE OF VEHICLE** - JAPIO - *US\$1.60*
 - ☐ **9 MICROPROGRAM CONTROLLER** - JAPIO - *US\$1.60*
-

select
all noneTitles on this page: ☐ Display Checked ☐ Display All

Be sure to save or print; charges are incurred each time a record is displayed

To refine your search, use your browser's Back button to return to the search form.**To display full records**, click a title or use the checkboxes and display buttons

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-191705
(P2000-191705A)

(43)公開日 平成12年7月11日(2000.7.11)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 0 8 F 2/00		C 0 8 F 2/00	A 4 J 0 1 1
216/18		216/18	4 J 1 0 0
222/06		222/06	

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平10-371244

(22)出願日 平成10年12月25日(1998.12.25)

(71)出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社

大阪府堺市鉄砲町1番地

(72)発明者 遠藤 敏郎

広島県大竹市玖波4-13-5

(74)代理人 100090491

弁理士 三浦 良和

Fターム(参考) 4J011 AA07 BB01 BB07 HA03 HB13

HB14 HB16

4J100 AE03Q AK32P CA04 FA19

FA37 JA03 JA05 JA61

(54)【発明の名称】 メチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体の製造方法

(57)【要約】

【課題】 重合開始剤を使用し、常圧反応系で無水マレイン酸とメチルビニルエーテルを重合させ、これらモノマーの単独重合体、若しくはいずれかのモノマーがリッチの共重合体の生成を抑制しつつ高比粘度の共重合体を得る方法を提供すること。

【解決手段】 無水マレイン酸、メチルビニルエーテル、重合開始剤及び溶媒を用いてメチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体を製造する方法において、無水マレイン酸と溶媒からなる無水マレイン酸溶液を反応器に仕込み、昇温後、反応に供されるメチルビニルエーテルの一部を添加混合し、次いで重合開始剤と残りのメチルビニルエーテルとを添加して反応させ、共重合体を製造する方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 無水マレイン酸、メチルビニルエーテル、重合開始剤及び溶媒を用いてメチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体を製造する方法において、無水マレイン酸と溶媒からなる無水マレイン酸溶液を反応器に仕込み、昇温後、反応に供されるメチルビニルエーテルの一部を添加混合し、次いで重合開始剤と残りのメチルビニルエーテルとを添加して反応させることを特徴とするメチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体の製造方法。

【請求項2】 重合開始剤の添加混合開始が、メチルビニルエーテルの添加量がその反応に供される全メチルビニルエーテルの $1/50 \sim 1/5$ の範囲に達した時点である請求項1に記載のメチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高比粘度を有するメチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体の常圧下での製造方法に関する。さらに詳しくは、無水マレイン酸モノマーのみと重合開始剤との接触を避けて行うことを特徴とする、高比粘度を有するメチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体の常圧下での製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】メチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体は直鎖状の水溶性の高分子電解質化合物であり、最近では人体に対する無毒性、長期間にわたる安定性、粘着性、凝集性、保水性、剥離性などが優れているため貼付剤（パップ剤）や接着剤、洗剤の固着防止剤、スプレー式毛髪固定剤、合成洗剤のビルダーなどとして幅広い産業分野で応用されている。該共重合体の製造方法として、例えば後記特開平3-221511号公報等に記載されているような最も一般的な方法では、仕込みモノマー組成比に関わらず、モノマー単位比1:1の交互共重合体を形成する。

【0003】しかし、上記各種用途に使用されてきたメチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体は、その用途により好適な分子量範囲が選択されるものの、全体として低分子量であり、それら用途別性能の向上のために高分子量化が望まれてきた。メチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体の製造方法については、種々の手段が開示されており、前記公報以外にも、例えば特開平3-215509号、特表平5-509341号各公報を挙げることができ、しかも分子量調節又は高分子量化について開示、又は検討されているものもある。

【0004】中でも前記特開平3-221511号公報には、無水マレイン酸-メチルビニルエーテル共重合体の分子量制御方法が開示されている。具体的に説明すると、出発原料モノマーの無水マレイン酸及びメチルビニル

ルエーテルを仕込みラジカル重合開始剤の存在下に共重合させるという従来法における出発原料モノマーの仕込み方法に代え、反応に用いる無水マレイン酸の全量を溶媒（例えばベンゼン）中に溶解した後、ある一定の範囲の仕込み速度でメチルビニルエーテルを滴下する方法を開示している。なお、メチルビニルエーテルは沸点 $4 \sim 5^\circ\text{C}$ の揮発性の液体であるので、通常は前記のような原料の添加方法が採用される。より具体的には、メチルビニルエーテルは $40 \sim 80^\circ\text{C}$ の反応温度では気体であるので密閉加圧系で行う必要があるが、最初から無水マレイン酸とメチルビニルエーテルを全部共存させず、無水マレイン酸を充填した反応缶底部よりメチルビニルエーテルを所定の仕込み速度で反応系に加えることにより、常圧開放系で重合を行うことができ、しかも上記仕込み速度を調節することにより上記共重合体の分子量（比粘度）を任意に変え得るというものである。しかし、得られた共重合体の比粘度はせいぜい0.62であり、例えば1.0以上という高比粘度のものは実施例においても開示されていない。しかも、該得られた共重合体の検討の結果、重合開始剤を無水マレイン酸中に予め存在させておいたり、メチルビニルエーテルの添加時に同時に添加したりする場合、得られる共重合体の金属塩（Na、Mg、Zn等）は完全には水溶液にならず、白濁した分散液が得られ、前記各種用途における性能を低下させることがある。

【0005】ここにいう比粘度の値は同一構造単位を有する高分子については分子量が増すほど高くなるので、一般的に高分子の分子量を相対的にあらわす基準として広く利用されており、本発明において使用されている比粘度と同義である。比粘度の測定方法は以下の通りである。測定対象の共重合体を溶媒メチルエチルケトンに溶解して1%（重量/容量、 25°C ）濃度の溶液を調製し、JIS K6726で規定された毛細管粘度計を用いて、 25°C における落下時間を測定し、計算式：比粘度 $= (A - B) / B$ により算出する。ただし、上記の計算式において、A＝共重合体溶液についての落下時間測定値、B＝溶媒についての落下時間測定値である。

【0006】また、特表平5-509341号公報には、無水マレイン酸と $C_1 \sim C_4$ のアルキルビニルエーテルを、 $50 \sim 90^\circ\text{C}$ の溶媒を予備充填した反応容器内に選択された割合で供給し、これに重合開始剤の溶液を添加させ、共重合させる方法が開示されているが、前記説明のごとく、このような温度ではアルキルビニルエーテルは蒸発、逸散してしまうので加圧下に行う必要があり、高比粘度の共重合体は得られるものの、装置の面での制約を避けることができない。また、上記重合方法を追試した結果、共重合体の前記金属塩は完全な水溶液にはならず、透明ではなくて白濁した水性液しか得られなかった。この理由は明らかではないが、両モノマーの全量混合下に重合開始剤を添加し、重合させているため、

単独重合体又はいずれかのモノマー単位がリッチの共重合体が副生しているものと推定される。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は重合開始剤を使用し、常圧反応系で無水マレイン酸とメチルビニルエーテルを重合させ、しかもこれらモノマーの単独重合体、若しくはいずれかのモノマーがリッチの共重合体の生成を抑制しつつ高比粘度の共重合体を得る方法を提供することを課題とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決するため鋭意研究をした結果、常圧反応系の無水マレイン酸溶液を加熱し、所望の温度において、反応に供されるメチルビニルエーテルの一部を添加混合し、重合開始剤を添加しても無水マレイン酸溶液単独に該重合開始剤が接触しない状態下にした後、重合開始剤溶液を添加し、重合させることにより所期の目的を達成することができるとの知見を得、本発明を完成した。本発明の要旨は以下の通りである。

【0009】第1の発明は、無水マレイン酸、メチルビニルエーテル、重合開始剤及び溶媒を用いてメチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体を製造する方法において、無水マレイン酸と溶媒からなる無水マレイン酸溶液を反応器に仕込み、昇温後、反応に供されるメチルビニルエーテルの一部を添加混合し、次いで重合開始剤と残りのメチルビニルエーテルとを添加して反応させるメチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体の製造方法に関する。第2の発明は、重合開始剤の添加混合開始が、メチルビニルエーテルの添加量がその反応に供される全メチルビニルエーテルの $1/50 \sim 1/5$ の範囲に達した時点である上記第1の発明のメチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体の製造方法に関する。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明の内容を詳細に説明する。本発明は原料として無水マレイン酸、メチルビニルエーテル、重合開始剤及び溶媒を使用する。溶媒はモノマーの無水マレイン酸、メチルビニルエーテル及び重合開始剤を溶解するものであれば特に限定されるものではないが、得られる共重合体の分離を容易にするため、該共重合体の良溶媒でないものが好ましく使用される。このような溶媒としては、ベンゼン、トルエン、1, 1, 2-トリクロロ-1, 2, 2-トリフルオロエタンと塩化メチレンの混合液、酢酸エチル、脂肪族有機化合物等が使用できるが、両モノマー及び重合開始剤の良溶媒として、また生成共重合体には貧溶媒として好適に機能するベンゼンが通常用いられる。

【0011】重合開始剤は上記モノマーのラジカル重合に通常使用されるものであり、上記溶媒に溶解性のあるものであれば特に限定されるものではなく、ラウリルパーオキサイド等の過酸化物が好ましく使用される。

【0012】本発明に係る製造方法によれば、通常、重合反応に使用される無水マレイン酸全量を溶媒に添加溶解して得た無水マレイン酸溶液が重合缶に先ず供給される。使用される溶媒の量は、重合反応に供される無水マレイン酸及びメチルビニルエーテルと該溶媒との合計に対して $75 \sim 95$ 重量%が好ましいが、特に $85 \sim 95$ 重量%が好ましい。この溶媒の一部は前記重合開始剤の溶媒として使用されるが、大部分は無水マレイン酸溶液の調製に使用される。

【0013】上記重合缶にはメチルビニルエーテル及び重合開始剤溶液の各供給口が設けられており、更に重合缶に通常装備される攪拌機及び還流冷却器が設けられていることが好ましい。本発明においては、攪拌操作は下記説明にあるように無水マレイン酸溶液のみと重合開始剤の接触を避け、しかも重合反応を均一に進める必要がある点で特に重要であるが、攪拌機の態様は特に限定されるものではない。又、本発明においては、還流冷却器はメチルビニルエーテルの供給速度が低いため、また重合缶の底部から供給すれば大気に直接接触する量は少ないため必ずしも必要ではないが、メチルビニルエーテルの沸点が $5 \sim 6^\circ\text{C}$ と低いこと、また高価であるので少量でもその気化逸散は好ましくないため、装備されていることが好ましい。

【0014】上記重合缶中の無水マレイン酸溶液は常温から徐々に加熱され、好ましくは約 80°C まで加熱昇温され、この温度維持下にメチルビニルエーテルの添加が開始される。メチルビニルエーテルと無水マレイン酸とは、重合開始剤が使用される通常の条件下ではモル比 $1:1$ の交互共重合体を生成するが、いずれかのモノマーのみ、とくに無水マレイン酸のみとの接触時期が存在すれば、上記交互共重合体をNa, Mg, Zn等の金属塩（ハーフ塩を含む）の水溶液を調製したときに完全な溶液とはならず、白濁した溶液になり、好ましくない。従って、本発明においては、上記のごとく重合開始剤の添加される以前にメチルビニルエーテルの添加が開始される。

【0015】無水マレイン酸-メチルビニルエーテル共重合体の製造に使用される両モノマーの全使用量比は $1:1$ が最も好ましいが、必要に応じて変えても構わない。上記加熱された無水マレイン酸溶液に重合開始剤溶液の添加の開始前に添加されるメチルビニルエーテルモノマーの量は、その全使用量の $1/50 \sim 1/5$ が好ましく、 $1/30 \sim 1/5$ がより好ましく、 $1/10 \sim 1/5$ が最も好ましい。メチルビニルエーテルモノマーの量が $1/50$ 未満の場合は、微量過ぎるためか重合開始剤添加により交互共重合体以外の無水マレイン酸リッチの重合体が生成しやすい。又、逆に $1/5$ を超えると、反応しないメチルビニルエーテルモノマーの気化量が多くなり易く、結果として反応系に存在するメチルビニルエーテルモノマー量は増加せず、供給の意義を失うこと

になってしまう。

【0016】上記量のメチルビニルエーテルモノマーが重合開始剤の添加の前に添加されるが、その添加に要する時間は特に限定されない。通常5〜30分の時間をかけて添加することが好ましい。メチルビニルエーテルモノマーの蒸発分離を抑えつつ、無水マレイン酸溶液のみの偏在部分がないようにするためである。

【0017】無水マレイン酸溶液に上記のようにして全メチルビニルエーテルモノマーの内の一部が添加され、無水マレイン酸溶液の偏在がなくなった後に重合開始剤溶液の添加が開始されるが、メチルビニルエーテルモノマーの残部も並行して添加される。重合開始剤溶液の添加とメチルビニルエーテルモノマーの残部の添加は必ずしも並行して、連続的に行う必要はないが、長時間、好ましくは5時間以上の時間をかけて添加することが好ましい。又、両者はその供給時に直接の接触がないように別々の供給口から添加されることが好ましい。

【0018】メチルビニルエーテルモノマーの残部及び所望量の重合開始剤の添加が終了すれば、無水マレイン酸とメチルビニルエーテルとの重合反応もほぼ終了するが、好ましくは、該反応系をそのままの状態に更に0.5〜2時間保持することが好ましい。

【0019】上記の方法により、分散媒である溶媒中に分散された無水マレイン酸とメチルビニルエーテルとの交互共重合体が得られる。該共重合体の分散液は、通常の方法で、例えば遠心分離機にかけられ、分散媒は除去されるが、分散媒の完全な分離は続く乾燥機により行われる。このようにして得られた共重合体は、前記金属塩の水溶液としても白濁することがなく、かつ比較的高比粘度を有するものである。次に実施例を用いて本発明を更に説明する。

【0020】

【実施例】（実施例1）原料として無水マレイン酸188g（約2モル）、メチルビニルエーテル120g（約2モル）、ラウリルパーオキシド4.8g及びベンゼン2800gを準備した。攪拌装置、還流式冷却器及び内部温度調節装置を有する5リットルの反応缶に無水マレイン酸188gとベンゼン2480gを張り込み、無水マレイン酸溶液を調製した。その後、内部温度を80℃に昇温し、その温度に維持しながら、攪拌下に反応器底部よりメチルビニルエーテル4gを10分間かけて（24g/hrの添加速度）連続的に供給して無水マレ

イン酸及びメチルビニルエーテルの均一なベンゼン溶液を調製した。続いて、上記メチルビニルエーテルを同様の速度で供給しながら、反応缶の他の供給口より、ラウリルパーオキシド4.8gをベンゼン320gに溶解した重合開始剤溶液を約5時間かけて連続的に供給した。重合開始剤溶液の供給開始から約5時間後、メチルビニルエーテル及びラウリルパーオキシド溶液の供給は終了したが、その状態で更に1時間放置し、その後冷却して反応を終えた。反応液から遠心分離及び乾燥器を用いて脱溶媒後、得られた共重合体の比粘度（ η_{sp} ）の測定に供する一方、Naのハーフ塩の10重量%水溶液を調製し、その透明性の観察に供した。結果は第1表に示した。

【0021】（実施例2）実施例1における重合開始剤溶液添加前のメチルビニルエーテルの添加が、メチルビニルエーテルの24gを48g/hrの速度で30分間の添加とした他は実施例1と同様にして重合し、比粘度の測定及び透明性の観察を行った。結果は第1表に示した。

【0022】（比較例1）実施例1における無水マレイン酸溶液及び一部のメチルビニルエーテルからなる均一なベンゼン溶液の調製を行うことなく、昇温した無水マレイン酸溶液に直ちにメチルビニルエーテル及び重合開始剤溶液の両者を、実施例1と同一量、同一速度で供給した他は実施例1と同様にして重合し、比粘度の測定及び透明性の観察を行った。結果を第1表に示した。

【0023】

【表1】

第 1 表

	η_{sp}	透明性
実施例1	1.0	クリアー
実施例2	1.2	クリアー
比較例1	0.62	白濁

【0024】

【発明の効果】無水マレイン酸とメチルビニルエーテルを重合開始剤の存在下に重合させ、高比粘度を有し、しかも金属塩の水溶液の透明性を上げるには、重合開始剤を添加する前に、全無水マレイン酸溶液に一部のメチルビニルエーテルを予め添加し、均一状態にしておき、この溶液にメチルビニルエーテル残部及び重合開始剤溶液を添加する方法が効果的であることがわかった。

DIALOG(R)File 345:Inpadoc/Fam.& Legal Stat
(c) 2002 EPO. All rts. reserv.

16182654

Basic Patent (No,Kind,Date): JP 2000191705 A2 20000711 <No. of
Patents:

001>

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applic No	Kind	Date
JP 2000191705	A2	20000711	JP 98371244	A	19981225

(BASIC)

Priority Data (No,Kind,Date):

JP 98371244 A 19981225

PATENT FAMILY:

JAPAN (JP)

Patent (No,Kind,Date): JP 2000191705 A2 20000711

PRODUCTION OF METHYL VINYL ETHER-MALEIC ANHYDRIDE COPOLYMER

(English)

Patent Assignee: DAICEL CHEM

Author (Inventor): ENDO TOSHIRO

Priority (No,Kind,Date): JP 98371244 A 19981225

Applic (No,Kind,Date): JP 98371244 A 19981225

IPC: * C08F-002/00; C08F-216/18; C08F-222/06

CA Abstract No: * 133(06)074487A; 133(06)074487A

Derwent WPI Acc No: * C 00-535543; C 00-535543

Language of Document: Japanese

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2002 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

013363604

WPI Acc No: 2000-535543/ 200049

XRAM Acc No: C00-160053

Manufacture of methyl vinyl ether-maleic anhydride copolymer involves
adding mixture of polymerization initiator and part of methyl vinyl
ether

to heated maleic anhydride and adding remaining methyl vinyl ether

Patent Assignee: DAICEL CHEM IND LTD (DAIL)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2000191705	A	20000711	JP 98371244	A	19981225	200049 B

Priority Applications (No Type Date): JP 98371244 A 19981225

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 2000191705	A		4 C08F-002/00	

JP 2000191705 A 4 C08F-002/00

Abstract (Basic): JP 2000191705 A

NOVELTY - Manufacture of methyl vinyl ether-maleic anhydride
copolymer uses maleic anhydride, methyl vinyl ether (MVE),

polymerization initiator and a solvent as reactants. A mixture of polymerization initiator and a part of MVE is added to heated maleic anhydride solution containing maleic anhydride and solvent. Subsequently, the remaining MVE is added.

USE - For the manufacture of methyl vinyl ether-maleic anhydride copolymer (claimed).

ADVANTAGE - The manufacture of methyl vinyl ether-maleic anhydride copolymer provides copolymer with high specific viscosity and high transparency at normal pressure. The manufacturing method inhibits the formation of homopolymer of any one of the monomers.

pp; 4 DwgNo 0/0

Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - ORGANIC CHEMISTRY - Preferred Amount: The mixture of polymerization initiator with MVE contains MVE in the range

of 1/50-1/5 of all the MVE used for the reaction.

Title Terms: MANUFACTURE; METHYL; VINYL; ETHER; MALEIC; ANHYDRIDE; COPOLYMER; ADD; MIXTURE; INITIATE; PART; METHYL; VINYL; ETHER; HEAT; MALEIC; ANHYDRIDE; ADD; REMAINING; METHYL; VINYL; ETHER

Derwent Class: A14

International Patent Class (Main): C08F-002/00

International Patent Class (Additional): C08F-216/18; C08F-222/06

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A02-A00A; A04-F05; A04-F11; A08-S02; A10-B04

Polymer Indexing (PS):

<01>

001 018; R00824 G0588 G0022 D01 D11 D10 D12 D51 D53 D58 D83 F34;
R00843

G0760 G0022 D01 D23 D22 D31 D42 D51 D53 D59 D65 D75 D84 F39 E00
E01

; L9999 L2528 L2506; L9999 L2664 L2506; L9999 L2835; H0022
H0011;

S9999 S1627 S1605

002 018; ND03; N9999 N6439; N9999 N6177-R; N9999 N6611-R; N9999
N6633

N6611; K9392; N9999 N6655-R; N9999 N5812-R; B9999 B4535; B9999
B3678 B3554; B9999 B4397 B4240; K9847-R K9790; K9416

003 018; R05235 D01 D11 D10 D50 D63 D94 F42; C999 C102 C000; C999
C293

004 018; R00306 D01 D02 D19 D18 D31 D50 D76 D86; A999 A475

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-191705

(43)Date of publication of application : 11.07.2000

(51)Int. Cl.

C08F 2/00
C08F216/18
C08F222/06

(21)Application number : 10-371244

(71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 25.12.1998

(72)Inventor : ENDO TOSHIRO

(54) PRODUCTION OF METHYL VINYL ETHER-MALEIC ANHYDRIDE COPOLYMER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a copolymer having a high specific viscosity, by using a polymerization initiator to polymerize maleic anhydride and methyl vinyl ether in a normal pressure reaction system while suppressing the generation of a homopolymer of one of these monomers or a copolymer having a rich composition of one of the monomers.

SOLUTION: This method for producing methyl vinyl ether-maleic anhydride copolymer by using maleic anhydride, methyl vinyl ether, a polymerization initiator and a solvent comprises charging a maleic anhydride solution consisting of the maleic anhydride and the solvent in a reactor, heating-up the solution, adding a part of the methyl vinyl ether to the reactor and mixing the added product, and further adding the polymerization initiator and the remainder of the methyl vinyl ether to carry out the reaction.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998, 2000 Japan Patent Office